

Doktori értekezés tézisei:

# Töltésterjedés grafén nanorendszerekben

Vancsó Péter



**Eötvös Loránd Tudományegyetem, Természettudományi Kar**

Fizika Doktori Iskola - Vezetője: Prof. Palla László

Anyagtudomány és Szilárdtestfizika Program - Vezetője: Prof. Lendvai János

Témavezető: Dr. Márk Géza István

**MTA Energiatudományi Kutatóközpont**

**Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézet**

2015

# 1. A munka előzményei és célkitűzései

A grafén egy kétdimenziós (2D), szén hatszögekből felépülő struktúra, amelyet a grafít egyetlen atomi vastagságú rétegének izolálásával sikerült 2004-ben előállítani [1]. Az anyag jelentőségét mi sem mutatja jobban, mint hogy 2010-ben, mindössze hat évvel a grafén felfedezése után, Andrej Geimnek és Konstatin Novoselovnak ítéltek oda a fizikai Nobel-díjat a grafénon végzett úttörő munkásságukért. A díj odaítélésében fontos szerepe volt annak, hogy olyan izgalmas alapvető fizikai jelenségek mellett, mint az anomális kvantum Hall-effektus, a grafénnak szerteágazó felhasználási lehetőségei lehetnek a közeljövőben, amelyek közül az egyik kiemelt terület a nanoelektronika. A grafénban ugyanis a töltéshordozók mozgékonyasága még szobahőmérsékleten is elérheti a  $200\,000\text{ cm}^2/\text{Vs}$  értéket [2], ami két nagyságrenddel nagyobb, mint a jelenlegi elektronikában használt szilíciumban, lehetővé téve ezáltal sokkal gyorsabb és kisebb fogyasztású elektronikai eszközök előállítását.

A grafén ipari szintű felhasználáshoz ugyanakkor olyan módszerekre van szükség, amelyek segítségével makroszkopikus méretű grafén minták hozhatók létre. Ennek manapság legelterjedtebb módszere a kémiai gőzfázisú leválasztás (CVD) [3], melynek segítségével akár négyzetméteres nagyságú grafén minták állíthatók elő [4]. A CVD módszer hátránya, hogy a növekedési mechanizmusból kifolyólag a grafén minta polikristályos lesz, azaz a minta különböző orientációjú grafén szemcséket tartalmaz, amiket szemcsehatárok választanak el. Ezeknek a szemcsehatároknak a grafén elektromos és transzport tulajdonságaira gyakorolt hatása kiemelkedően fontos az alkalmazási lehetőségek szempontjából, ezért igen aktívan kutatott terület mind kísérleti, mind elméleti oldalról [5]. A nanoelektronikai alkalmazások szempontjából egy másik alapvető kérdés, hogy egy lokális elektronforrás jelenléte, amely kísérletileg különböző kontaktusok esetén fennállhat, hogyan befolyásolja a grafénban lezajló töltésterjedést. Ilyen kísérleti elrendezés például a grafén pásztázó alagútmikroszkópos (STM) leképzése, ahol az elektronok egy atomilag hegyes tűről alagutaznak át lokálisan a grafén minta felületére.

Ezeknek az említett különböző típusú hibáknak a jelenléte még komplexebbé teszi a grafénban lejátszódó fizikai jelenségeket. Doktori munkám célja emiatt az volt, hogy hullámcsomag-dinamikai (HCSD) szimulációk, illetve numerikus elektronszerkezeti számolások segítségével pontosabban megérthessük a hibákat is tartalmazó grafén transzport és elektromos tulajdonságait.

## 2. Alkalmazott módszerek

Az elektron mozgásának tanulmányozásához jól használható a hullámcsomag-dinamikai módszer (HCSD) [6], amely az időfüggő Schrödinger-egyenlet megoldásán alapul. A számítások eredményeként kapott  $\psi(\vec{r}, t)$  időfüggő hullámfüggvény segítségével további, a transzport szempontjából fontos mennyiségek származtathatóak, mint amilyen a valószínűségi áram, illetve áramsűrűség. A módszerrel igen szemléletesen vizsgálható az elektron mozgása, ezáltal betekintést nyújtva a komplexebb nanorendszerekben megfigyelhető dinamikai jelenségekbe. A módszer előnye, hogy nem tartalmaz perturbatív közelítést, továbbá figyelembe veszi az interferencia és a többszörös szórás effektusokat, melyek egy nanoméretű rendszer transzportfolyamatainál felléphetnek. Ezzel a módszerrel sikeresen vizsgálhatóak továbbá olyan, több tízezer atomot tartalmazó nanorendszerek, ahol az *első elveken* alapuló módszerek a nagyobb számolásigényük miatt már nehezen kivitelezhetőek.

A HCSD módszer mellett eredményeimet számos esetben szoros kötésű közelítésen és *első elveken* alapuló elektronszerkezet számítási módszerekkel egészítettem ki. A hibákat is tartalmazó nagyobb grafén rendszerek esetében a lokális állapotsűrűséget a szoros kötésű közelítés keretei között, rekurzív módszer [7] segítségével határoztuk meg. Annak érdekében, hogy a különböző hibák elektronszerkezetét még pontosabban vizsgálhassam, ahol a számítási lehetőségeim engedték, sűrűségfunkcionál-elméleten (DFT) alapuló számításokat is végeztem. A különféle módszerek alkalmazása és összehasonlítása igen hasznosnak bizonyult a numerikus eredmények értelmezésekor.

## 3. Eredmények és következtetések

A grafén pásztázó alagútmikroszkópos (STM) leképezésének modellezése segítségével részletesen megvizsgáltam az STM tűből a grafén felületére átalagutazott hullámcsomag időfejlődését különböző potenciál-modellek esetében. Az eredmények anizotróp töltésterjedést mutattak a grafén felületén, mind a Fermi-energiától távol, mind a Fermi-energia környezetében, a grafén sáv szerkezetét is figyelembe vevő pszeudopotenciál modellben. Megmutattam, hogy a Fermi-energiától távol tapasztalt cikk-cakk irányú anizotrópia a grafén sáv szerkezetéből ered, míg a Fermi-energián észlelt karosszék irányú anizotrópia az STM tű, mint lokális elektronforrás és a grafén együttes geometriai és elektronszerkezeti tulajdonságainak következménye. A megfigyelt anizotróp áram nanoelektronikai szempontból számos új lehetőséget nyithat előre megtervezett grafén nanoszerkezetekben.

HCSO módszerrel vizsgáltam különböző mértékben rendezetlen szerkezetű szemcsehatároknak az elektromos transzportra gyakorolt hatását. Számításaim segítségével sikerült azonosítani, hogy a kísérletileg észlelt elektronszórásért elsődlegesen a szemcsehatárokból jelen lévő kettős koordinációjú szénatomok, illetve a feszített kötések tartalmazó négyszöges széngyűrűk a felelősek, míg a leggyakoribb ötszög-hétszög hibapárok viszonylag transzparens az elektrontranszport szempontjából. Ezeknek a transzport folyamatoknak a pontos és átfogó megértése feltétlenül szükséges a jövőbeli, grafén alapú nanoelektronikai eszközök tervezése szempontjából.

Végezetül DFT módszerrel modelleztem alacsony hőmérsékletű STM mérés során megfigyelt szemcsehatárok atomi, illetve elektronszerkezeti tulajdonságait. Megmutattam, hogy a modellezett, kettős koordinációjú szénatomokat tartalmazó szemcsehatárok állapotsűrűségében egy erős csúcs jelenik meg a Fermi-energia környezetében, ellentétben a csupán öt-, illetve hétszögeket tartalmazó szemcsehatárokkal. Ezeknek a kettős koordinációjú szénatomokra erősen lokalizált állapotoknak az egyik hatása, hogy a szénatomok pozíciói nem különíthetők el a szemcsehatár szerkezetében, a szemcsehatár egy elkent kiemelkedésként jelenik meg a szimulált STM képeken. Ezek az eredmények igen jó egyezést mutattak az STM mérések topográfiai és spektroszkópiai eredményeivel, ezáltal rámutatva a CVD módszerrel előállított grafén szemcsehatáraiban lévő különböző szerkezeti hibákra.

## Tézispontok

- I. Különböző potenciál-modellek keretei között hullámcsomag-dinamikai módszerrel vizsgáltam a grafén STM leképezésénél végbemenő alagutazási folyamatot, továbbá annak hatását a grafén felületén zajló töltésterjedésre [T1, T2].**
  - a. Megállapítottam, hogy mind az STM tű és a grafén minta geometriai hatásait modellező jellium potenciál, mind a grafén sáv szerkezetét is figyelembe vevő pszeudopotenciál modellekben az alagutazást egy kiválasztási folyamat jellemzi. Ennek során a grafén felületére az STM tűből átalagutazott hullámcsomag bizonyos része visszaalagutazik az STM tűbe és csak a grafénon maradó része terjed tovább a grafén felületén. A kiválasztási folyamatot a geometriai és elektronszerkezeti hatások együttesen befolyásolják.

- b. A hullámcsomag-dinamikai számolásokban a grafén felületén észlelt anizotróp töltésterjedéssel kapcsolatban megállapítottam, hogy a Fermi-energiától távol a cikk-cakk irányokban tapasztalt anizotrópia a grafén sávszerkezetének, míg a Fermi-energia környékén megfigyelt karosszék irányú anizotrópia az STM tű, mint lokális elektronforrás és a grafén együttes geometriai és elektronszerkezeti tulajdonságainak a következménye.
- c. Megmutattam, hogy a különböző (két-, három- és hatfogású) szimmetriával rendelkező STM tű pozíciók esetében a grafén felületén, a Fermi-energián kiszámított szögfüggő valószínűségi áram értékeiben szintén megjelenik az adott (két-, három- és hatfogású) szimmetria, miközben a rácsra jellemző hatfogású szimmetria is mindig jelen van.

## **II. Hullámcsomag-dinamikai módszer és elektronszerkezeti számítások segítségével tanulmányoztam különböző típusú grafén szemcsehatároknak az elektromos transzportra gyakorolt hatását [T3, T4].**

- a. A periodikus öt-, hét, illetve nyolcszögeket tartalmazó szemcsehatárok esetében megmutattam, hogy a Fermi-energia közelében a transzmisszióban mutatkozó eltéréseket a lokális atomi, és az ebből adódó elektronszerkezeti hatások adják, míg a Fermi-energiától távoli cikk-cakk irányú terjedés energiatartományában a transzmissziót elsődlegesen a szemcsék orientációjában mutatkozó eltérés határozza meg.
- b. Megállapítottam, hogy azok az öt-, illetve hétszögeket tartalmazó szemcsehatárok, amelyekben megmarad az  $sp^2$  típusú rács, magas transzmissziós értékekkel rendelkeznek. Ezt a magas transzmissziót sem az aperiodikus szerkezet, sem az egyenestől eltérő szemcsehatár forma nem csökkenti számottevően.
- c. Kimutattam, hogy a kettős koordinációjú szénatomokat és egyéb strukturális hibákat is tartalmazó rendezetlen szemcsehatár esetében jelentős (80%-os) csökkenés tapasztalható a Fermi-energia körüli transzmissziós értékekben a korábban vizsgált periodikus szemcsehatárhoz képest. Meghatároztam, hogy ezt a csökkenést elsősorban a négyszöges széngyűrűk, illetve a vakancia típusú hibákon történő elektronszóródás okozza.

**III. Sűrűségfunkcionál módszerrel modelleztem szemcsehatárok atomi, illetve elektronszerkezeti tulajdonságait, összehasonlítva azokat CVD módszerrel előállított grafén alacsony hőmérsékletű STM méréseinek eredményeivel [T5].**

- a. Megmutattam, hogy a kettős koordinációjú szénatomokat tartalmazó szemcsehatárok állapotsűrűségében egy erős csúcs jelenik meg a Fermi-energia környezetében. Ez az alacsonyenergiás állapotsűrűség csúcs egyszerre tartalmazza a lógó kötésektől származó  $sp^2$  és a  $p_z$  típusú pályák járulékait.
- b. A modellezett szemcsehatár szerkezetek egyedi állapotsűrűség függvényeinek átlagolásához figyelembe vettem a szerkezetek eltérő képződési energiáit. Az átlagolt állapotsűrűség függvény jó egyezést mutatott a különböző szemcsehatárokon mért STM spektroszkópiai (STS) mérések eredményeivel.
- c. A modellezett szemcsehatár-szerkezetnek Tersoff-Hamann módszerrel szimulált STM képe alapján megmutattam, hogy a kettős koordinációjú szénatom környezetében megnövekedett alagútáramnak, továbbá az STM tű véges görbületének az együttes hatása, hogy a szemcsehatáron nem lehetséges az atomi felbontás elérése az STM mérések során.

***I. A tézispontok megfogalmazásánál felhasznált cikkek:***

- [T1] **P. Vancsó**, G. I. Márk, Ph. Lambin, C. Hwang, L. P. Biró: Time and energy dependent dynamics of the STM tip- graphene system, *Eur. Phys. J. B* **85**, 142 (2012)
- [T2] G. I. Márk, **P. Vancsó**, C. Hwang, Ph. Lambin, L. P. Biró: Anisotropic dynamics of charge carriers in graphene, *Phys. Rev. B* **85**, 125443 (2012)
- [T3] **P. Vancsó**, G. I. Márk, Ph. Lambin, A. Mayer, Y.-S. Kim, C. Hwang, L. P. Biró: Electronic transport through ordered and disordered graphene grain boundaries, *Carbon* **64**, 101 (2013)

- [T4] **P. Vancsó**, G. I. Márk, Ph. Lambin, A. Mayer, C. Hwang, L. P. Biró: Effect of the disorder in graphene grain boundaries: A wave packet dynamics study, *Appl. Surf. Sci.* **291**, 58 (2014)
- [T5] P. Nemes-Incze, **P. Vancsó**, Z. Osváth, G. I. Márk, X. Jin, Y.-S. Kim, C. Hwang, Ph. Lambin, C. Chapelier, L. P. Biró: Electronic states of disordered grain boundaries in graphene prepared by chemical vapor deposition, *Carbon* **64**, 178 (2013)

## **II. A tézispontokban nem szereplő egyéb cikkek:**

- 6. G. I. Márk, **P. Vancsó**, Ph. Lambin, C. Hwang, L. P. Biró: Forming electronic waveguides from graphene grain boundaries, *J. Nanophotonics* **6**, 061718 (2012)
- 7. Ph. Lambin, **P. Vancsó**, P. Nemes-Incze, G. I. Márk, L. P. Biró: Electronic structure of a disordered grain boundary in graphene, *Physics, chemistry and applications of nanostructures: Proceedings of the International Conference Nanomeeting*, 203 (2013)
- 8. G. Zs. Magda, X. Jin, I. Hagymási, **P. Vancsó**, Z. Osváth, P. Nemes-Incze, C. Hwang, L. P. Biró, L. Tapasztó: Room temperature magnetic order on zigzag edges of narrow graphene nanoribbons, *Nature* **514**, 608 (2014)
- 9. D. G. Kvashnin, **P. Vancsó**, L. Y. Antipina, G. I. Márk, L. P. Biró, P. B. Sorokin, L. A. Chernozatonskii: Bilayered semiconductor graphene nanostructures with periodically arranged hexagonal holes, *Nano Res.* **8**, 1250 (2015)

## Irodalomjegyzék

---

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov: Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science* **306**, 666 (2004)
- [2] S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin, D. C. Elias, J. A. Jaszczak, A. K. Geim: Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 016602 (2008)
- [3] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, R. S. Ruoff: Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils, *Science* **324**, 1312 (2009)
- [4] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, Y. I. Song, Y.-J. Kim, K. S. Kim, B. Özyilmaz, J.-H. Ahn, B. H. Hong, S. Iijima: Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes, *Nat. Nanotechnol.* **5**, 574 (2010)
- [5] L. P. Biró, Ph. Lambin: Grain boundaries in graphene grown by chemical vapor deposition, *New J. Phys.* **15**, 035024 (2013)
- [6] B. M. Garraway, K.-A. Suominen: Wave-packet dynamics: new physics and chemistry in femto-time, *Rep. Prog. Phys.* **58**, 365 (1995)
- [7] R. Haydock, V. Heine, M. J. Kelly: Electronic structure based on the local atomic environment for tight-binding bands, *J. Phys. C* **5**, 2845 (1972)